



文章编号: 1000-8608(2007)06-0798-05

高温好氧金属膜生物反应器处理合成生活污水

张 寿 通¹, 杨 凤 林^{*1}, YAMADA Yuji², FURUKAWA Kenji³

(1. 大连理工大学 环境与生命学院, 辽宁 大连 116024;
2. 日立金属有限公司, 日本;
3. 熊本大学 工程系, 熊本 日本)

摘要: 将 0.5 μm 孔径的平板式不锈钢膜组件应用于高温好氧膜生物反应器中处理合成生活废水. 在 35 ~ 55 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围, 反应器具较高的污染物去除效率, 出水水质稳定. 平均进水 COD 为 853.3 mg/L, 出水为 19.2 mg/L, 去除率为 97.7%. 膜渗透液中无悬浮物. 与常温生物处理工艺相比, 高温好氧处理污泥沉降性较差, 污泥净增长量较低, 发现的嗜热菌主要为嗜热杆菌. 生物污染是膜的主要污染类型, EPS 是导致膜污染的主要因素. 用次氯酸钠溶液清洗可以有效恢复膜通量. 实验表明, 不锈钢膜在高温膜生物反应器污水处理工艺中有很大的应用潜力.

关键词: 膜生物反应器; 金属膜; 高温好氧处理; 嗜热杆菌; 污泥沉降性; 膜污染

中图分类号: X703.3 **文献标识码:** A

0 引 言

对于工艺用水和废水温度高的工业而言, 高温废水处理工艺是一个有意义的选择. 高温处理工艺 COD 去除效率高, 剩余污泥产生量少^[1,2]. 将好氧高温处理单元与闭合循环水系统结合起来, 可减小处理后的再次加热需求^[2~4]. 高温好氧处理降解速率高于常温条件, 尤其适合于高负荷污水处理工艺.

但是, 高温好氧处理中最大的困难之一是固液分离^[5]. 污泥沉降性能的恶化与温度的升高有关^[6]. 除了很少的特例, 高温处理中的污泥沉降性都比常温条件差.

高温好氧处理工艺与膜生物反应器 (MBR) 的结合有效地解决了活性污泥生物处理固液分离的难题. 高温膜生物反应器工艺具有高的生物浓度和负荷率, 并且出水水质好^[3,6]. Tardif 等^[2] 比较了新闻纸废水回用处理的几个可选工艺, 发现高温 MBR ($> 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) 是最可靠的.

当前, 高温膜生物反应器中使用的膜材料多为有机膜^[2,6,7], 少数采用陶瓷膜^[8]. 金属膜仅在常温膜生物反应器处理合成生活污水中有初步实验研究^[9], 在高温膜生物反应器中的应用未见文献报道. 相比较有机膜而言, 无机膜 (包括陶瓷膜和金属膜) 具有许多优点^[10], 更适用于高温条件下的应用.

本文将不锈钢金属膜应用于高温好氧膜生物反应器中处理有机废水, 考查高温好氧金属膜生物反应器污染物去除、微生物种类、膜污染和膜清洗等方面的情况.

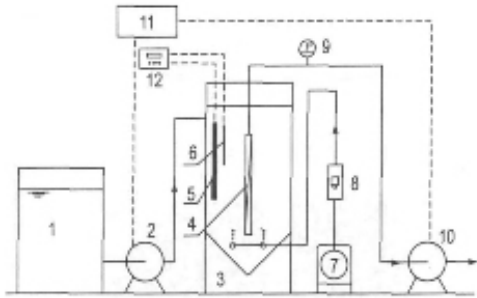
1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示. 反应器为一体式膜生物反应器, 由不锈钢制成, 有效容积 22 L. 采用平板式不锈钢膜 (图 2) (Hitachi Metals Co. Ltd., Japan), 有效过滤面积 0.12 m^2 (300 mm $\times$ 200 mm $\times$ 2), 孔径 0.5 μm , 膜厚度 0.3 ~ 0.4 mm, 放

收稿日期: 2006-03-26; 修回日期: 2007-06-20.
作者简介: 张寿通 (1976-), 男, 博士; 杨凤林* (1944-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: yangfl@dlut.edu.cn.

置在反应器中部. 曝气管设置在膜组件的侧下方, 曝气量 $0.3 \sim 0.4 \text{ m}^3/\text{h}$. 膜出水压力(真空度) 由压力计监测. 反应器液位由液位控制器控制在 22 L 刻度线. 为保持较长的工作时间, 出水由时间继电器控制间歇出水. 反应器由电加热器加热, 并由恒温控制仪控制温度变化.



1 进水槽; 2 进水泵; 3 膜生物反应器; 4 不锈钢膜组件; 5 电加热管; 6 热电偶; 7 气泵; 8 气体流量计; 9 出水压力计; 10 出水泵; 11 自控装置; 12 恒温控制仪

图 1 高温金属膜生物反应器实验流程
Fig.1 Experimental flow diagram of thermophilic metallic membrane bioreactor

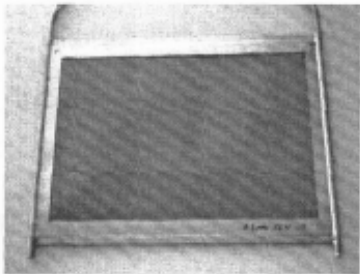


图 2 不锈钢膜组件照片
Fig.2 Photograph of the stainless steel membrane module

1.2 进水与运行条件

进水采用人工模拟生活污水, 其组成见表 1. 以蔗糖为碳源, 尿素为氮源, 磷酸二氢钾为磷源, 使 $\rho_{\text{COD}} : \rho_{\text{N}} : \rho_{\text{P}} = 150 : 5 : 1$, ρ_{COD} 为 $700 \sim 1\,000 \text{ mg/L}$, pH 为 $7 \sim 8$.

表 1 合成生活废水组成

组分	浓度 / (mg · L ⁻¹)
蔗糖	1 000
尿素	71.4
KH ₂ PO ₄	29.2

接种污泥取自大连市春柳河污水处理厂, 经常温驯化培养一段时间后, 以 $2\,000 \text{ mg/L}$ 的浓度接种到金属膜生物反应器中. 实验稳定运行后定期排泥, 使污泥浓度保持在 $5\,000 \text{ mg/L}$ 左右.

实验计划启动温度 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 运行稳定一个月后升温到 $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 此后升温梯度为 $5 \text{ }^{\circ}\text{C}/10 \text{ d}$, 至 $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后, 考虑到污泥的适应性, 以后每次升高 $1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 稳定运转一段时间, 最终达到 $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$. 根据活性污泥的实际适应情况实际升温曲线如图 3 所示.

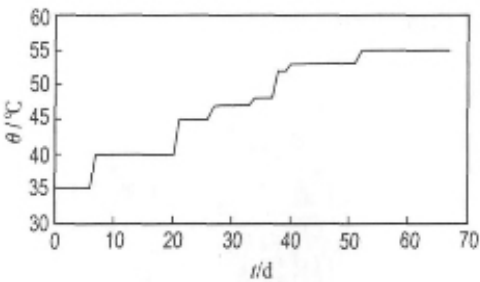


图 3 实验过程中的升温曲线
Fig.3 Increase curve of temperature during the experiment

间歇出水, 周期为 8 min ; 出水 6 min —停止 2 min . 高温金属膜生物反应器的运行条件见表 2.

表 2 高温金属膜生物反应器运行条件
Tab.2 Operating conditions of the thermophilic metallic membrane bioreactor

项目	数值
有效容积 / L	22
有效过滤面积 / m ²	0.12
曝气速率 / (m ³ · h ⁻¹)	$0.3 \sim 0.4$
溶解氧 / (mg · L ⁻¹)	$1.0 \sim 5.0$
进水 COD / (mg · L ⁻¹)	$531 \sim 1\,353$
进水氨氮 / (mg · L ⁻¹)	$13.7 \sim 68.8$
MLSS / (mg · L ⁻¹)	$\approx 5\,000$
pH	$7 \sim 8$
水力停留时间 t_{hr} / h	$10 \sim 30$
COD 处理负荷 / (kg · m ⁻³ · d ⁻¹)	$1 \sim 2$

1.3 分析方法

定期监测下列参数: 反应温度、曝气量、溶解氧(DO)、pH、出水量、膜过滤压力(p_{tm})、化学需氧量(COD)、氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$) 和混合液悬浮固体 MLSS.

进水取自进水槽; 反应器内混合液经 30 min 自然沉淀取上层液体得到上清液; 出水为膜渗透液.

COD、NH₃-N 根据标准方法测量^[11]. TN 由 TNM-1 总氮分析仪 (Shimadzu Corporation, Japan) 测定. DO 由溶解氧分析仪 (YSI Corporation, USA) 测定.

膜表面由扫描电子显微镜 (SEM) (JSM-5600LV, JEOL, Japan) 观察并由专门的图像分析软件进行分析. 活性污泥和微生物由连接数码相机显微镜 (2XC-D, 上海) 观察.

胞外聚合物 (EPS) 根据甲醛 - 氢氧化钠分离方法测定^[12]. 多糖根据 Dubois 方法测定^[13]. 蛋白质根据 Lowry 方法测定^[14].

2 结果与讨论

2.1 有机膜与无机膜的特点比较

通过 SEM 图像 (图 4) 对公称孔径 0.5 μm 的不锈钢膜与公称孔径 0.1 μm 的聚乙烯膜 (Daiki Corporation, Japan) 作了比较. 表明不锈钢膜孔径更均匀, 孔径分布范围更窄, 孔隙率较小. 侧视图 (图 5) 显示了该不锈钢膜的结构为不对称膜. 图像分析结果表明, 0.5 μm 公称孔径的不锈钢膜实际孔径约 0.558 μm, 孔隙率 17.1%, 最大孔径 3.735 μm, 最小孔径 0.115 μm.

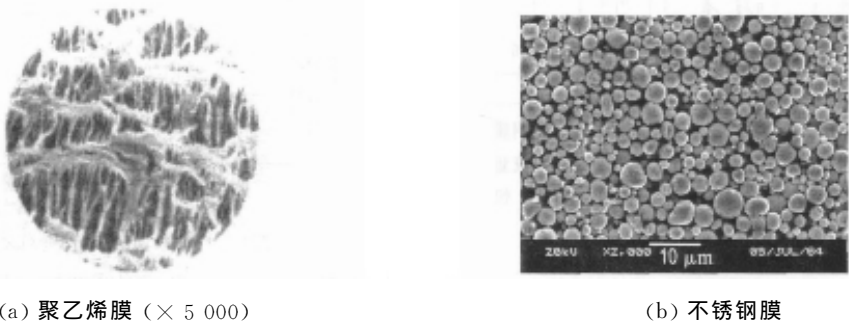


图 4 聚乙烯膜与不锈钢膜 SEM 的比较

Fig. 4 Comparison of SEM between polyethylene membrane and stainless steel membrane

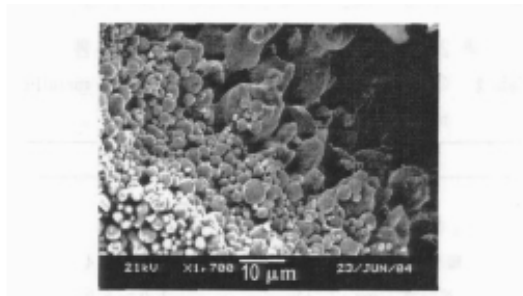


图 5 不锈钢膜侧面扫描电子显微镜图像

Fig. 5 Side view SEM of stainless steel membrane

根据膜通量与膜的过滤压力之间的阻力模型关系^[15], 测定不锈钢膜本身的过滤阻力 R_m 为 $3.35 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$. 其正常工作可以耐受的温度高达 200 ℃.

2.2 污染物去除

2.2.1 COD 的去除 如图 6 所示, 整个实验过程中, 出水 COD 一般稳定在 20 mg/L 以下, 平均值为 19.2 mg/L, 平均去除率为 97.7%. 随着温度的上升, 上清液出现较大波动. 上清液 COD 通常低于进水, 但是在第 31 d 到第 38 d 时却大于进水 COD, 这是由于其间恒温控制仪出现故障, 温度从 47 ℃ 骤升到 52 ℃, 导致上清液混浊, 分析原

因主要有: (1) 随着温度的骤变, 反应器中出现大量的游离菌, 导致污泥沉降性能变差; (2) 骤变的高温条件下原生动物和某些细菌不能适应而死亡, 降低了微生物对有机物的吸收代谢作用, 同时发生细胞溶解作用, 导致上清液水质恶化. 但是, 当微生物适应这个温度后, 上清液 COD 又恢复到低于进水 COD. 尽管如此, 在整个升温过程中, 不锈钢膜发挥了优秀的过滤能力, 确保膜生物反应器出水水质稳定, COD 去除效率高.

但是, 膜污染导致了膜通量的降低, 限制了高温好氧条件下 COD 处理负荷的提高.

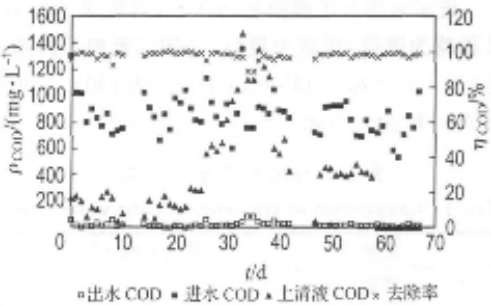


图 6 COD 变化曲线

Fig. 6 Change curve of COD

2.2.2 悬浮颗粒物去除 膜渗透液清澈透明,没有悬浮物被检出,也就是说几乎所有的悬浮物都被金属膜截留.这表明 0.5 μm 不锈钢膜对胶体、大分子悬浮颗粒物具有优良的过滤能力.高温好氧金属膜生物反应器高效的污染物去除能力,解决了高温活性污泥处理工艺中固液分离的难题,使出水具有深度处理和回用的可能^[8,9].

2.3 膜的污染和清洗

膜通量 f_m 及过滤压力 p_{tm} 随时间的变化如图 7 所示. 不锈钢膜初始渗透通量为 0.43 $\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$, 初始过滤压力为 5 kPa. 到第 12 d,膜通量迅速下降到 0.08 $\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$,过滤压力增大到 47 kPa. 之后对膜进行清洗,膜通量恢复到 0.26 $\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$,过滤压力降至 5 kPa. 因此,在间歇出水实验条件下,加之穿孔管曝气方式对膜表面的冲刷效率低,膜污染比较严重,影响了高温好氧金属膜生物反应器产水能力和处理能力的充分发挥. 经过改进的实验装置,有效地提高了金属膜的工作效率^[9]. 在实验过程中,需要对污染严重的膜定期进行清洗以保持有效的产水量. 但是,由图示实验结果可知,膜通量在每次清洗之后,存在着一定程度的损失. 一般地,这种通量损失是不可恢复的.

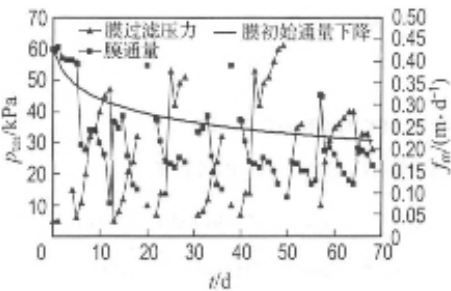


图 7 膜通量与膜过滤压力变化曲线

Fig.7 Change curve of membrane flux and transmembrane pressure

实验初期仅通过清水冲洗掉膜表面的滤饼层,然后再用清水反冲洗 30 min,膜通量可以恢复到初始膜通量的 95% 以上. 但是随着运行时间延长,清水清洗后的膜通量只能恢复到新膜通量的 50% ~ 60%. 采用先清水清洗,再用质量分数为 0.3% 的次氯酸钠溶液浸泡 1 h,最后用清水反洗 30 min 的膜清洗方式,膜通量能够恢复到前次初始通量的 90% 以上.

考查了膜生物反应器混合液和膜面上的 EPS(图 8). EPS 是微生物分泌的一种黏性的多糖类大分子有机物,主要由有机物碎片、噬菌体、溶解的细胞和细菌分泌的有机物组成,它含有多

糖、蛋白质、脂类、酚和核酸等物质. 实验中膜面上的 EPS 比混合液中高约 1 倍. 可以证明,EPS 在膜面上的积累是膜污染从而导致膜通量下降的主要原因^[16]. 用次氯酸钠溶液清洗膜,能够有效杀死微生物,较彻底地剥离膜表面的生物膜污染物,从而大大恢复膜通量,这也同时表明生物污染是本实验高温金属膜生物反应器的主要污染类型.

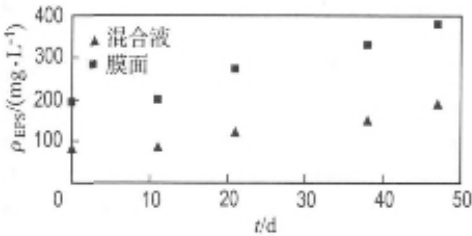


图 8 混合液与膜面上的 EPS 浓度

Fig.8 EPS concentration of mixed liquor and membrane surface

3 结 论

(1) 高温好氧金属膜生物反应器具有较高的污染物去除率,COD 平均去除率高达 97.7%;膜渗透液中未检测到悬浮物.

(2) 高温好氧膜生物反应器中活性污泥沉降性能比常温活性污泥差,污泥净增长量低于常温膜生物反应器,活性污泥微生物种类相对较少,嗜热杆菌为优势菌种.

(3) 生物污染是高温好氧膜生物反应器的主要污染类型,EPS 是导致膜污染的主要因素. 用次氯酸钠溶液清洗可以有效恢复膜通量,但是存在不可恢复的 10% 通量损失.

(4) 孔径均匀、孔径分布范围窄且耐高温的不锈钢膜组件适用于高温好氧膜生物反应器. 在高温膜生物反应器污水处理工艺中有很大的应用潜力.

参考文献:

[1] COUILLARD D, ZHU S. Thermophilic aerobic process for the treatment of slaughterhouse effluents with protein recovery [J]. *Environ Pollut*, 1993, 79: 121-126

[2] TARDIF O, HALL E. Alternatives for treating recirculated newsprint whitewater at high temperatures [J]. *Water Sci Tech*, 1997, 35(2-3): 57-65

[3] RAMAEKERS J, VAN DIJK L, LUMPE C, et al.

- Thermophilic membrane bioreactors in the paper industry — a successful key to in-mill water treatment [J]. **Paper Technol**, 2001, **42**:11,32-40
- [4] ROZICH A, BORDACS K. Use of thermophilic biological aerobic technology for industrial wastewater treatment [J]. **Water Sci Tech**, 2002, **46**(4-5): 83-89
- [5] KRISHNA C, VAN LOOSDRECHT M. Effect of temperature on storage polymers and activated sludge settleability [J]. **Water Res**, 1999, **33**: 2374-2382
- [6] HUUILO T, SUVILAMPI J, PURO L, *et al*. Internal treatment of pulp and paper mill process waters with a high temperature aerobic biofilm process combined with ultrafiltration and/or nanofiltration [J]. **Paper and Timber**, 2002, **84**: 50-53
- [7] HUUILO T, PURO L, SUVILAMPI J, *et al*. Thermophilic biological aerobic pretreatment for ultrafiltration [C] // **Proceedings of the World Filtration Congress 8**. Brighton: [s n], 2001
- [8] RAGONA C, HALL E. Parallel operation of ultrafiltration and aerobic membrane bioreactor treatment systems for mechanical newsprint whitewater at 55 °C [J]. **Water Sci Tech**, 1998, **38**(4-5): 307-314
- [9] ZHANG Shou-tong, QU Yan-bo, LIU Yi-hui, *et al*. Experimental study on domestic sewage treatment with metal membrane bioreactor [J]. **Desalination**, 2005, **177**(1):83-93
- [10] 许振良. 膜法水处理技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2001
- [11] APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**; 15th ed. [M]. Baltimore: American Public Health Association, 1985
- [12] LIU H, HERBERT H P F. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges [J]. **J Biotechnol**, 2002, **95**: 249-256
- [13] DUBOIS M, GILLES K A, HAMILTON J K, *et al*. Colorimetric method for determination of sugars and related substances [J]. **Anal Chem**, 1956, **28**(3):350-356
- [14] LOWRY O H, ROSEBROUGH N J, FARR A L, *et al*. Protein measurement with the Folin phenol reagent [J]. **Biol Chem**, 1951, **193**(1): 265-275
- [15] CHOO K H, LEE C H. Membrane fouling mechanisms in the membrane-coupled anaerobic bioreactor [J]. **Water Res**, 1996, **30**(8): 1771-1780
- [16] NAGAOKA S U, MIYA A. Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process [J]. **Water Sci Tech**, 1996, **34**(9): 165-172

Synthetic domestic wastewater treatment with thermophilic aerobic metallic membrane bioreactor

ZHANG Shou-tong¹, YANG Feng-lin^{*1}, YAMADA Yuji², FURUKAWA Kenji³

(1. School of Environ. and Biol. Sci. and Technol. , Dalian Univ. of Technol. , Dalian 116024, China;

2. Hitachi Metals Co. , Ltd. , Kumagaya, Japan;

3. Faculty of Eng. , Kumamoto Univ. , Kumamoto, Japan)

Abstract: A flat stainless steel membrane module with 0.5 μm pore size was applied in a thermophilic aerobic membrane bioreactor (MBR) to treat synthetic domestic wastewater. At 35-55 °C temperature range, the reactor has high contaminant removal efficiency. The effluent quality is stable. The mean feed COD is 853.3 mg/L, the mean permeate COD is 19.2 mg/L, and the mean COD removal efficiency is 97.7%. No suspended materials are detected in membrane permeate. In comparison with biological wastewater treatment process under mesophilic conditions, the sludge settleability is poorer and the net sludge yield is lower under thermophilic conditions. Thermophiles detected are thermophilic bacillus. Biofouling is the primary membrane fouling type, and extracellular polymeric substances (EPS) are the main factors causing membrane fouling. Membrane permeate flux can be greatly recovered through clean water with sodium hypochlorite solution. These results imply that it is potential for stainless steel membrane to be applied in thermophilic MBR to treat wastewater.

Key words: membrane bioreactor; metallic membrane; thermophilic aerobic treatment; thermophilic bacillus; sludge settleability; membrane fouling